

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-310433

(43)Date of publication of application : 24.11.1998

(51)Int.Cl.

C01G 53/00

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 4/52

H01M 4/58

(21)Application number : 09-131607

(71)Applicant : ISE KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 07.05.1997

(72)Inventor : TOMITA SHIGEAKI  
HASHIMOTO KENJI  
OHASHI SHINICHI  
YAGINUMA TAKAO

## (54) PRODUCTION OF NICKEL HYDROXIDE, NICKEL OXIDE AND POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY CELL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a nickel multiple oxide with which a positive electrode active material for a lithium secondary cell can be produced to improve cell characteristics such as discharge capacity by using a hydroxide essentially comprising nickel which has a specified range of halfwidth of the peak near a specified angle in the X-ray diffraction profile using CuK $\alpha$  line.

SOLUTION: The hydroxide essentially consists of nickel and has 0.1 to 0.60° halfwidth of the peak near 19° angle, 0.1 to 0.50° halfwidth of the peak near 38° , and 0.1 to 0.65° halfwidth of the peak near 52° in the X-ray diffraction profile using CuK $\alpha$  line. The compsn. of the hydroxide is preferably expressed by Ni $_{1-x}$ M $_x$ O $_2$ -yH $_2$ -z (0.01 $\leq$ x $\leq$ 0.5; 0 $\leq$ y $\leq$ 0.5; 0 $\leq$ z $\leq$ 1.5; M is Co, Mn, Al, Fe). The hydroxide is preferably produced by crystallizing method and is obtd. by continuously dropping a metal salt soln. and an alkali hydroxide soln. in pH 8 to 13 range at  $\geq$ 0° C.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

【物件名】

刊行物 8

刊行物 8

【添付書類】



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-310433

(43) 公開日 平成10年(1998)11月24日

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	F I	
C 01 G 53/00		C 01 G 53/00	A
H 01 M 4/02		H 01 M 4/02	C
	4/04		A
	4/52		
	4/58		
審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 7 頁)			

(21) 出願番号 特願平9-131607

(22) 出願日 平成9年(1997)5月7日

(71) 出願人 990005881

伊勢化学工業株式会社

東京都中央区日本橋小舟町13番3号

(72) 発明者 富田 成明

千葉県長生郡白子町牛込4017 伊勢化学工業株式会社内

(72) 発明者 橋本 健次

千葉県長生郡一宮町一宮2518 伊勢化学工業株式会社内

(72) 発明者 大橋 健一

千葉県長生郡白子町牛込4017 伊勢化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 藤吉 繁 (外1名)

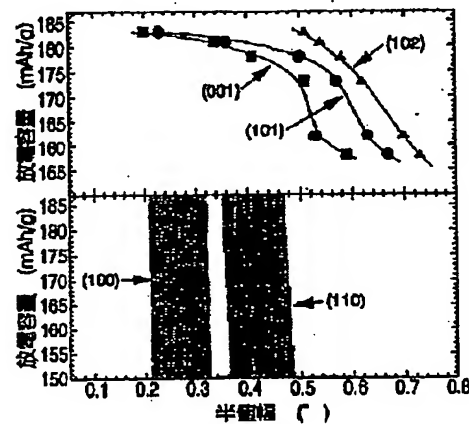
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用ニッケル水酸化物、ニッケル酸化物および正極活物質の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 放電容量等の電池特性の向上を可能とするリチウムイオン電池用の正極活物質を作製可能とするニッケル系複合酸化物の原料。

【解決手段】 Cu K $\alpha$ 線によるX線回折プロファイルにおける半値幅が比較的低い範囲にあるニッケルを主成分とする水酸化物。



(2)

特開平10-310433

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 CuK $\alpha$ 線を使用したX線回折プロファイルにおいて、  
19°付近のピークの半値幅が0.1°～0.60°、  
38°付近のピークの半値幅が0.1°～0.50°、  
52°付近のピークの半値幅が0.1°～0.65°、  
の範囲にあることを特徴とするリチウム二次電池の正極活物質であるリチウム複合酸化物用のニッケルを主成分とする水酸化物。

【請求項2】 請求項1の水酸化物を加熱してなること\*10

$(\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{4-3}$  ( $0.01 \leq x \leq 0.5$ ,  $-0.5 \leq \delta \leq 1.0$ ,  
ただしここでMはCo、Mn、AlおよびFeからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を表す。)

で表されることを特徴とする酸化物。

【請求項5】 請求項1または3のニッケルを主成分とする水酸化物とリチウム化合物を混合し、この混合物を0.2気圧以上の酸素分圧下で、600～900℃の温度範囲で熱処理することにより製造することを特徴とするリチウムイオン電池用正極活物質の製造方法。

【請求項6】 請求項2または4のニッケルを主成分とする酸化物とリチウム化合物を混合し、この混合物を0.2気圧以上の酸素分圧下で、600～900℃の温度範囲で熱処理することにより製造することを特徴とするリチウムイオン電池用正極活物質の製造方法。

【請求項7】 請求項5または6の製造方法により得られた正極活物質を有するリチウムイオン電池。

【請求項8】 金属塩溶液と水酸化アルカリ塩溶液とを、pH8～13で0℃以上の温度範囲で連続的に滴下することを特徴とする水酸化ニッケルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池について、高特性化を目指した正極活物質の改良に関するものであり、特に正極活物質の原料に関する。

【0002】

【従来の技術】近年の二次電池の高容量化、高エネルギー密度化の要求に伴い、リチウムイオン電池が注目を集めている。リチウムイオン電池の正極活物質としてはLiCoO<sub>2</sub>で表されるリチウム複合酸化物が主として用いられている。LiCoO<sub>2</sub>のコバルト源として用いられる原料としてはCo(OH)<sub>2</sub>、Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、メタルCo、CoCO<sub>3</sub>の粉末が用いられ、これらの原料から製造されるリチウム複合酸化物は結晶構造が比較的安定で、良好な可逆特性を示す正極活物質となっている。

【0003】ところが、LiCoO<sub>2</sub>に含まれるCoは稀少金属であり、非常に高価であるということと、LiCoO<sub>2</sub>ではLiの挿入・離脱量に制限があるため、高容量化に限界があるという問題を有している。このた

\*を特徴とする酸化物。

【請求項3】 組成式がNi<sub>1-x</sub>M<sub>y</sub>O<sub>2-z</sub>H<sub>1-y</sub> ( $0.01 \leq x \leq 0.5$ ,  $0 \leq y \leq 0.5$ ,  $0 \leq z \leq 1.5$  MはCo、Mn、Al、Feの中から選ばれた一種以上の元素)で表されることを特徴とする請求項1のニッケルを主成分とする水酸化物。

【請求項4】 請求項1の水酸化物を加熱処理することにより得られる。組成式が

【式1】

め、Co以外の金属を主成分とするリチウム複合酸化物が種々検討されており、例えば、Li<sub>1-x</sub>NiO<sub>2</sub> (米国特許4302518号)、Li<sub>1-x</sub>Ni<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>及びLi<sub>1-x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub> (特開平2-40881号)やLi<sub>1-x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub> (特開昭63-299056号)等が提案されている。これら比較的安価なNiを主成分とするLiNiO<sub>2</sub>系の複合酸化物は精力的に開発が進められている。

【0004】しかしながら、LiNiO<sub>2</sub>は作製が難しく、僅かな作製条件のずれにより岩塩型構造相が混入し、極度に放電容量が低下する。また、充放電時に結晶構造が崩れやすく、サイクル特性が良くない。さらに、吸湿性がある。このような問題を緩和するためNiの一部を他の元素で置換することが試みられている。各種元素について置換の検討が行われているが、サイクル特性は改善されるものの容量が低下する場合が多い。Niの一部をCoで置換したLiNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub>は、充放電サイクルによる特性劣化も小さく、容量低下も小さいことが明らかになっている。

【0005】このLiNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub>の主な製造手段として、ニッケル化合物、コバルト化合物とリチウム化合物の3種の原料を所定の比に混合し焼成する方法が一般的に行われているようである。このような方法では、結晶構造中のNiの原子位置の一部がCoに置換された、NiとCoが固溶状態にある複合酸化物の作製が難しい。焼成温度を比較的高くすることにより固溶は可能となり易いが、岩塩型構造相が混入することが多い。この問題を回避するため、Ni塩とCo塩が混合された水溶液等から共沈させた有機酸塩、硝酸塩、水酸化物等とリチウム化合物を混合し焼成する方法が行われている。この方法では、共沈物においてNiとCoが固溶しており、比較的容易にNiとCoが固溶した複合酸化物が得られる。水酸化物を共沈させる方法(特開平8-389806号)に関しては、置換・固溶が完全である複合酸化物の合成が可能で、高容量でサイクル特性に優れ

(3)

特開平10-310433

3

た正極活物質が製造可能であることが開示されている。  
NiをCo以外の元素で置換しようとする場合も、ニッケルと共沈させた水酸化物等を原料として用いた方が、高特性な複合酸化物が得られる場合が多い。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】前述のように、 $LiNi_{1-x}Co_xO_2$  を作製する際、ニッケルとコバルトを共沈させて得た水酸化物を原料として用いると比較的高容量のものが得られるものの、それでも十分な放電容量や特性を持つとはいえない。さらに、リチウム複合酸化物の特性は原料となる金属塩の性質や形状に大きく影響を受けるが、水酸化物原料を用いた場合も、現状ではどのような性質や形状の水酸化物が適当なのかははっきりしていない。本発明の目的は、放電容量等の電池特性の向上を可能とするリチウムイオン電池用の正極活物質用を作製可能とする、ニッケル系複合酸化物の原料を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上述の課題を解決するため、本発明者等が鋭意研究した結果、原料となる水酸化物のX線回折プロファイルにおいて、特定の回折線の半値幅がある特定の範囲にある場合、この原料を用いて作製したリチウム複合酸化物が優れた特性を示すことを見出した。すなわち、本発明は、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折プロファイルにおいて、

19° 付近のピークの半値幅が0.1° ~ 0.60°、  
38° 付近のピークの半値幅が0.1° ~ 0.50°、  
52° 付近のピークの半値幅が0.1° ~ 0.65°、  
の範囲にあることを特徴とする、リチウム二次電池の正極活物質として用いられるニッケルを含むリチウム複合酸化物の原料となるニッケルを主成分とする水酸化物を提供せんとするものである。

【0008】ここで、19°、38°、52° 付近の回折ピークとは、それぞれ(001)、(101)、(102)と指数付けできる面での回折を意味する。19° 付近のピークの半値幅が0.60°、38° 付近のピークの半値幅が0.50°、52° 付近のピークの半値幅が0.65° より大きい水酸化物を原料として用いると、リチウム複合酸化物の放電容量が小さくなる。上記の3つのピークのうち、いずれかのピークの半値幅が0.1° より小さいものは晶析や共沈では作製が著しく困難となり、低コスト・大量生産の面で現実的ではない。より好ましくは

19° 付近のピークの半値幅が0.1° ~ 0.55°、  
38° 付近のピークの半値幅が0.1° ~ 0.45°、  
52° 付近のピークの半値幅が0.1° ~ 0.62°、  
の範囲にあることである。

【0009】本発明において、Niを含むリチウム複合酸化物の原料となる水酸化物または酸化物の組成式は $Ni_{1-x}M_xO_{2-x}H_{1-x}$  (0.01 ≤ x ≤ 0.5、0 ≤

4

y ≤ 0.5、0 ≤ z ≤ 1.5、ただしここでMはCo、Mn、AlおよびFeからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を表す。)で表されることが好ましい。NiとMの比は要求される電池性能に応じて可変可能である。酸化物において、MとNiは固溶し、MはNiを置換していることが好ましい。組成式においてy、zの値はNi、Mの原子価数に応じて変化する。水酸化物だけでなくオキシ水酸化物に近い状態になることもあり得る。また、Mは固溶範囲が広く製造が容易なCoが好ましい。

【0010】本発明のNiを含む水酸化物または酸化物は粉末状であり、粉の形状は球状もしくは球に類する形状に凝集した外観を呈することが好ましい。球状もしくは球に類する形状以外の不定な形状の粉末では、リチウム複合酸化物に焼成した場合での充填密度が低下する等の不具合が生じる。本発明の水酸化物または酸化物はそのタッパ密度が1.9 g/ml以上であることが好ましい。

【0011】本発明のリチウム複合酸化物の原料として用いることができる水酸化物は、晶析法により製造されることが好ましい。すなわち、金属塩溶液と水酸化アルカリ塩溶液を、pHが8~13の範囲、0℃以上の温度で連続的に滴下して得ることができる。条件によってはアンモニアやエチレンジアミン等の錯体形成剤を用いることもできる。金属塩としては硫酸塩、硝酸塩、塩化塩、有機酸塩などのいずれかの塩類、及び複数種以上の混合物でも良く、水酸化アルカリ溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムを用いることができる。用いる金属塩やアルカリ溶液の種類によって晶析条件は異なる。

【0012】本発明では、リチウムイオン二次電池用正極活物質を製造する方法として、本発明のニッケルを主成分とする水酸化物とリチウム化合物を混合し、この混合物を0.2気圧以上の酸素分圧下で、600~900℃の温度範囲で熱処理を行う。酸素分圧が0.2気圧より低い雰囲気中で焼成した場合、岩塩相と等しい異相が混入し活物質特性が低下する。酸素分圧の上限は特に限定はしないが、酸素分圧を常圧よりも高くするには、全圧を上げるために加圧装置等を用いなければならない。製造コストを考慮すると、現状では好ましくはない。より好ましい酸素分圧の範囲は0.8気圧以上である。熱処理温度は酸素分圧により適正値が異なるが、600℃未満でも、900℃を超えても、共に異相が混在するの、活物質としての特性が低下する。

【0013】リチウムイオン二次電池用正極活物質として用いられるNiを含むリチウム複合酸化物を製造する際、本発明のニッケルを主成分とする水酸化物とリチウム化合物を混合した後に加熱処理を行うことも可能である。本発明のニッケルを主成分とする水酸化物を加熱等により酸化物等にした後にリチウム化合物を混合し、

50

(4)

特開平10-310433

加熱処理を行うことも可能である。これらの方法は、用いる熱処理装置や混合するリチウム化合物の性質により使い分けることができる。加熱等の処理をした本発明の水酸化物は、好ましくは

【式1】で表すことができる酸化物となる。金属元素の平均原子価数により酸素含有量が変動するので、 $\delta$ は-0.5から1.0の範囲の値となる。

【0014】本発明の水酸化物または酸化物を用いてNiを含むリチウム複合酸化物を作製する際、リチウム源となるリチウム化合物に特に制限はなく、例えば、水酸化リチウム、酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウムなどを用いることができる。

【0015】

【作用】本発明のリチウム複合酸化物の原料となる、ニッケルを主成分とする水酸化物はX線回折プロファイルにおいて、ピークの半値幅が小さい、とくに $19^\circ$ 付近、 $38^\circ$ 付近、 $52^\circ$ 付近での半値幅が小さいことを特徴としている。この半値幅は結晶子の大きさ、結晶性を反映している。一般に半値幅の小さい方が、結晶子は大きく、結晶性は良くなる。詳細は明らかではないが、本発明の原料を用いた場合、リチウム複合酸化物の特性が向上するのは以下のようなことに起因しているのではないかと推定される。

【0016】リチウム複合酸化物の特性は、原料となる金属化合物の性質や形状に大きな影響を受ける場合が多いようである。このため、水酸化物等の金属化合物の構造等が焼成後のリチウム複合酸化物にも影響すると考えられる。本発明の水酸化物はX線回折の半値幅の狭さから、Niと他の元素の固溶がより均一に行われていると考えられる。すなわち、ひとつの粒内においても元素濃度のバラツキが少なく、それぞれの粒についても濃度のバラツキが少なく考えられるのである。このため、リチウム複合酸化物に焼成した後も元素濃度のバラツキが少なく、ミクロな容量のバラツキも少なくなり、高容量、高特性なリチウム複合酸化物が得られるものと考えられる。

【0017】さらに、複合酸化物の特性が結晶のc軸方向成分を含む回折面の半値幅に大きく依存している、すなわち、 $(hk0)$ で表すことのできる回折面の半値幅への依存性が大きくないことから、本発明の水酸化物は結晶のc軸方向へ充分に成長していることや、c軸方向への積層欠陥が少ないことが示唆される。ニッケルを主成分とする水酸化物は六方晶で、ニッケル及びその置換元素から成る金属原子層とOH層が積層的に積み重なった構造をしている。このため晶析等による析出時には、層に平行な方向、すなわち結晶のc軸に垂直な面方向へ優先的に粒成長し、平板状の結晶子となる。

【0018】本発明の水酸化物はc軸方向へも結晶成長していると考えられるので、結晶子が比較的等方的であるとえられる。このため、リチウム化合物と混合して

熱処理する際に、複合酸化物の粒内のリチウムの分布がより均一になると考えられる。さらに、複合酸化物の結晶子も比較的に等方的であることが予想されるので、正極活物質として用いた場合の充放電時に、リチウムの挿入離脱がよりスムーズに行えることが推測される。

【0019】また、本発明ではニッケルを主成分とする水酸化物とリチウム化合物を混合し、酸素分圧が高い雰囲気中で熱処理するため、未反応相や岩塩型相等の異相の混入が少ない。酸素分圧が高いと、目的とするリチウム複合酸化物の生成温度範囲が広がることや、反応中の原子拡散が幾分低い温度で駆動されるので反応が充分に進行することが原因ではないかと考えられる。

【0020】

【発明の実施の形態】

【実施例1】硫酸ニッケル溶液と硫酸コバルト溶液をNi:Coのモル比が8:2となるように混合し、金属成分濃度を0.8mol/リットルとした水溶液を作製した。50℃に加熱し、水酸化ナトリウム水溶液滴下によりpHを9.7、10.3、10.8、11.0に調整した槽内に、前述の金属塩溶液とアンモニア水を滴下することにより4種類の水酸化物を含むスラリーを得た。これらのスラリーを濾過し、SO<sub>2</sub>除去のために水酸化ナトリウム水溶液に浸漬した後、再び濾過し、大気中で90℃で乾燥することにより、4種類の水酸化物粉末を得た。

【0021】これらの水酸化物について、CuK $\alpha$ 線源を用い、40KV、250mAで発散スリットを1/2°、散乱スリットを1.2°、受光スリットを0.15mm、サンプリング時間を1.00秒、ステップ幅を0.01°に設定し、回転試料台を用いてX線回折プロファイルを得た。プロファイルからの判断では全ての資料が単相であった。元素分析の結果をあわせると、得られた物質は組成式Ni<sub>1.1</sub>Co<sub>0.1</sub>(OH)<sub>2</sub>に相当する。これらの試料の回折プロファイルの $19^\circ$ 、 $39^\circ$ 、 $38^\circ$ 、 $52^\circ$ 、 $59^\circ$ 付近、すなわち、それぞれ(001)、(101)、(100)、(102)、

(110)と指数付けできるピークについて半値幅を計算したところ図1のようであった。なお、半値幅の計算には平滑化、バックグラウンド除去、K $\alpha$ 2除去を行った。また走査型電子顕微鏡観察を行ったところ、原料粉末の粒子はどの試料についても球形もしくは球に近い形状をしていた。

【0022】これらの試料をNi+Co:Liのモル比が1:1.003となるように水酸化リチウムを秤量し、混合した後、酸素気流中で400℃で1時間と700℃で10時間の加熱処理を行い、リチウム複合酸化物粉末を得た。700℃加熱中の酸素分圧は0.99気圧であった。得られた酸化物は上述と同様なX線回折の結果、単相であり、LiNi<sub>1.1</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>で表される複合酸化物が合成されていると判断した。この酸化物

(5)

特開平10-310433

7

8

粉末とアセチレンブラック、ポリテトラフルオロエチレンを混合し、 $2\text{ ton/cm}^2$  で加圧し、直径20mmの円盤状に成形し正極とした。リチウム正極板を直径20mmに打ち抜いて負極とし、プロピレンカーボネイトと1,2-ジメトキシエタンの体積比1:1の混合液に過塩素酸リチウムを $1\text{ mol/l}$ の濃度で溶解して電解液とし、セパレーターにはポリプロピレンフィルムを用い、ステンレス容器内に封入することにより、図2に示すような試験用電池を作製した。

\*

【0023】(比較例1)水反応液のpHを11.3、11.8とする以外は実施例1とほぼ同じ条件で水酸化物を作製し、5つのX線回折ピークの半値幅が、表1となる他は実施例1と同様に試験用電池を作製した。実施例1及び比較例1で作製した電池について、充電電流1mA、終止電圧4.2Vで定電流充電を行い、放電電流3mA、終止電圧3.0Vで定電流放電を行うという充放電試験を行った。

【表1】

試料		半値幅(°)					放電容量 (mAh/g)
		19° 付近	38° 付近	52° 付近	33° 付近	59° 付近	
実施例 1	1	0.23	0.20	0.51	0.24	0.35	183
	2	0.35	0.34	0.54	0.23	0.37	181
	3	0.50	0.41	0.53	0.29	0.43	178
	4	0.57	0.51	0.52	0.28	0.45	173
比較例 1	5	0.63	0.53	0.70	0.31	0.44	162
	6	0.67	0.59	0.73	0.28	0.47	158

【0024】(実施例2)硫酸ニッケル溶液と硫酸コバルト溶液と硫酸アルミニウムをNi:Co:Alのモル比が85:13:2となるように混合し、金属成分濃度を $0.8\text{ mol/l}$ の濃度とした水溶液を作製した。50℃に加熱し、水酸化ナトリウム溶液滴下によりpHを10.8に調整した槽内に、前述の金属塩溶液とアンモニア水を滴下することにより水酸化物を含むスラリーを得た。これらのスラリーを濾過し、SO<sub>2</sub>除去のために水酸化ナトリウム溶液に浸漬した後、再び濾過し、大気中で90℃で乾燥することにより水酸化物粉末を得た。

【0025】これらの水酸化物について、CuK $\alpha$ 線源を用い、40KV、250mAで発散スリットを $1/2^\circ$ 、散乱スリットを $1.2^\circ$ 、受光スリットを $0.15\text{ mm}$ 、サンプリング時間を1.00秒、ステップ幅を $0.01^\circ$ に設定し、回転試料台を用いてX線回折プロファイルを得た。プロファイルからの判断では単相であった。これらの試料の回折プロファイルの $19^\circ$ 、 $33^\circ$ 、 $38^\circ$ 、 $52^\circ$ 、 $59^\circ$ 付近、すなわち、それぞれ(001)、(101)、(100)、(102)、

(110)と指数付けできるピークについて半値幅を計算したところ表2のようであった。なお、半値幅の計算には、平滑化、バックグラウンド除去、K $\alpha$ 2除去を行った。また走査型電子顕微鏡観察を行ったこと、原料粉末の粒子は球形もしくは球に近い形状をしていた。この試料をNi+Co+Al:Liのモル比が1:1.0

03となるように水酸化リチウムを秤量し、混合した後、酸素気流中で400℃で1時間と700℃で10時間の加熱処理を行いリチウム複合酸化物粉末を得た。700℃で加熱中の酸素分圧は $0.89\text{ atm}$ であった。

【0026】得られた酸化物について上述と同様なX線回折の結果、単相であり、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ で表され则认为される複合酸化物が合成されていると判断した。この酸化物粉末とアセチレンブラック、ポリテトラフルオロエチレンを混合し、 $2\text{ ton/cm}^2$  で加圧し、直径20mmの円盤状に成形し正極とした。リチウム正極板を直径20mmに打ち抜いて負極とし、プロピレンカーボネイトと1,2-ジメトキシエタンの体積比1:1の混合液に過塩素酸リチウムを $1\text{ mol/l}$ の濃度で溶解して電解液とし、セパレーターにはポリプロピレンフィルムを用い、ステンレス容器内に封入することにより図2に示すような試験用電池を作製した。

【0027】(比較例2)反応液のpHを11.3とする以外は実施例2とほぼ同じ条件で水酸化物を作製し、5つのX線回折ピークの半値幅が表1となる他は実施例1と同様に試験用電池を作製した。実施例2及び比較例2で作製した電池について、充電電流1mA、終止電圧4.2Vで定電流充電を行い、放電電流3mA、終止電圧3.0Vで定電流放電を行うという充放電試験を行った。5つのピークの半値幅と10サイクル目の放電容量

(6)

特開平 10-310433

9

10

の関係を表2に示す。(001)、(101)、(102)での半価幅が小さい試料は放電容量が大きい。また、(100)、(110)ピークには半価幅と特性に\*

【表2】

	試料	半価幅 (°)					放電容量 (mAh/g)
		19° 付近	38° 付近	52° 付近	33° 付近	59° 付近	
実施例2	7	0.45	0.41	0.62	0.29	0.41	177
比較例2	8	0.69	0.58	0.75	0.27	0.43	156

【0028】(実施例3) 実施例1の試料2のNiを主成分とする水酸化物を、大気中で400℃で10時間加熱することにより酸化物(Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)、O<sub>1-δ</sub>を作製した。こうして得られた酸化物の粉末を、Ni+Co:Liのモル比が1:1.003となるように炭酸リチウムを秤量し、混合した後、炭酸気流中で400℃で1時間と700℃で10時間の加熱処理を行いリチウム複合酸化物粉末を得た。700℃加熱中の酸素分圧は0.99気圧であった。得られた酸化物は上述と同様なX線回折の結果、単相であり、LiNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>1-δ</sub>で表される複合酸化物が合成されていると判断した。この複合酸化物について、実施例1と同様に電池を作製し測定すると、放電容量は178mAh/gであった。

【0029】(比較例3) 比較例1の試料6のNiを主成分とする水酸化物を、大気中で400℃で10時間加熱することにより酸化物(Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)、O<sub>1-δ</sub>を作製した。こうして得られた酸化物の粉末を、Ni+Co:Liのモル比が1:1.003となるように炭酸リチウムを秤量し、混合した後、酸素気流中で400℃で1時間と700℃で10時間の加熱処理を行いリチウム複合酸化物粉末を得た。700℃加熱中の酸素分圧は0.99気圧であった。この複合酸化物について、実施例1と同様に電池を作製し測定すると、放電容量は155mAh/gであった。以上より加熱工程を変更した場合※

※台でも、原料の水酸化物においてX線回折の半価幅が小さいものを用いた方が高い放電容量が得られることがわかる。

【0030】

【発明の効果】上記したように、リチウム複合酸化物の放電容量は、原料の水酸化物の特定のX線回折プロファイルのピークの半価幅について依存性がある。本発明の半価幅が比較的低い範囲にあるニッケルを主成分とする水酸化物を原料として用いることにより、高容量の正極活性物質のリチウム複合酸化物が得られる。

【0031】

【図面の簡単な説明】

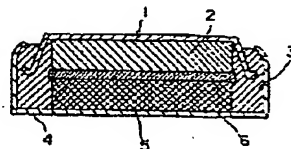
【図1】5つのX線回折ピークの半価幅と放電容量の関係を示したグラフである。

【図2】実施例1において用いた試験用電池の断面図である。

【符号の説明】

- 1 封口缶
- 2 リチウム負極
- 3 絶縁パッキン
- 4 正極缶
- 5 正極ベレット
- 6 セパレーター

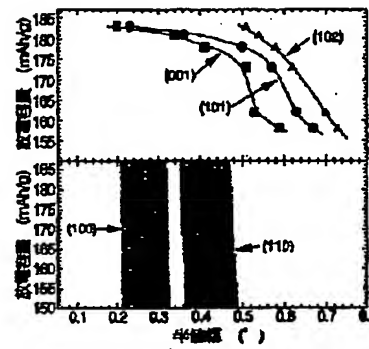
【図2】



(7)

特開平10-310433

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 柳沼 隆夫  
千葉県長生郡白子町牛込4017 伊勢化学工  
業株式会社内



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**